

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-012436
(43)Date of publication of application : 16.01.1996

(51)Int.Cl.

C04B 35/573

(21)Application number : 06-149489

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 30.06.1994

(72)Inventor : TATENO SHUICHI
TERASONO MASAKI
NISHIMOTO AKIHIKO

(54) PRODUCTION OF SINTERED SILICON CARBIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily produce a sintered silicon carbide preventing the generation of crack by applying a specific paste to a formed article composed of SiC and C and subjecting the coated product to a specific treatment to fill the pores of the formed article with SiC and Si and densify the article.

CONSTITUTION: This sintered silicon carbide is produced by coating a formed article composed of SiC and C with a paste composed of 100 pts.wt. of metallic Si, 20-100 pts.wt. of an organic solvent (e.g. isopropyl alcohol) and 0.5-15 pts.wt. of an organic binder (e.g. phenolic resin), impregnating the formed article with Si in excess of the amount necessary for completely silicifying the C in the formed article and heat-treating the product at 1400-1700° C to fill the pores of the formed article with SiC and Si and densify the article.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(PCT)

国際調

FTA0301-PCT

7/12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-12436

(43) 公開日 平成8年(1996)1月16日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 4 B 35/573

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 4 B 35/ 56

1 0 1 V

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平6-149489

(22) 出願日

平成6年(1994)6月30日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72) 発明者 立野 周一

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 寺園 正喜

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 西本 昭彦

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 炭化ケイ素質焼結体の製造方法

(57) 【要約】

【構成】炭化ケイ素と炭素からなる成形体に、金属ケイ素、有機溶媒および有機バインダーからなり、前記金属ケイ素100重量部に対して前記溶媒が20～100重量部、有機バインダーが0.5～15重量部の割合で配合されたペーストを塗布し、前記成形体中の炭素をすべてケイ化するのに必要なケイ素量よりも過剰なケイ素を含浸させた後、1400～1700℃の熱処理により前記成形体中の気孔中に炭化ケイ素とケイ素を充填し緻密化な炭化ケイ素質焼結体を得る。

【効果】大型品、複雑形状品でも短時間でSi含浸および反応焼結およびさせることができ、焼結体にクラック等の発生することなく優れた炭化ケイ素質焼結体を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭化ケイ素と炭素からなる成形体に、金属ケイ素、有機溶媒および有機バインダーからなり、前記金属ケイ素100重量部に対して前記溶媒が20～100重量部、有機バインダーが0.5～15重量部の割合で配合されたペーストを塗布し、前記成形体中の炭素をすべてケイ化するのに必要なケイ素量よりも過剰なケイ素を含浸させた後、1400～1700℃の熱処理により前記成形体中の気孔中に炭化ケイ素とケイ素を充填し緻密化することを特徴とする炭化ケイ素質焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、炭化ケイ素質焼結体の製造方法に関し、詳細にはケイ素および炭素以外の成分を含まない高純度の大型形状の焼結体を製造するに適した製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】炭化ケイ素質焼結体は、機械強度、高温強度、硬度等に優れたセラミック材料として注目され、金属に代わる各種の機械用部品への応用が進められている。

【0003】その炭化ケイ素質焼結体としては、炭素とケイ素のみから構成される高純度炭化ケイ素質焼結体が半導体製造用の治具としての応用が検討されている。

【0004】従来、このような高純度の炭化ケイ素質焼結体は、反応焼結法により製造されるものであり、炭素粉末とバインダーより成る成形体、又は炭素粉末と炭化ケイ素粉末とバインダーより成る成形体を100℃以上の温度でバインダーを除去又は炭化させた後、金属ケイ素の融点以上の温度で金属ケイ素の溶融体に接触させて成形体の下部より溶融した金属ケイ素を吸い上げるか、又は金属ケイ素の蒸気に曝して成形体中に蒸気により含浸させ、成形体中の炭素と反応させて炭化ケイ素を生成せしめる同時に焼成されている。

【0005】この方法では1900℃～2300℃で焼結させるホットプレス法や無加圧焼結法と比較して低温で焼結させることができる。また、ホットプレス法や無加圧焼結法が焼結時に15～20%の寸法収縮を伴うのに対して、反応焼結法では焼結時の寸法変化が1～2%以下である。このため反応焼結法は複合形状の大型焼結体を得る方法として注目されている。

【0006】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、上記成形体の下部から溶融金属ケイ素を含浸させる方法では試料の形状が大きくなると完全に含浸および反応させるのに時間がかかる。含浸処理後に含浸されずに残った溶融ケイ素が冷却の際に固化するためSiとSiCとの熱膨張率の差に起因する熱応力によって試料に割れが発生するなどの問題があった。

【0007】又、蒸気によりケイ素を含浸させる方法は、大型形状品への含浸においてケイ素蒸気量を増加させるためには高い温度が必要となり、溶融金属ケイ素と比較して単位時間当たりのケイ素を含浸させる量が少ないため含浸に時間がかかる等の問題があった。

【0008】

【問題点を解決するための手段】本発明者らは、大型品、複雑形状品でも短時間でSi含浸と反応焼結が可能な方法について検討したところ、炭化ケイ素および炭素からなる成形体に対して金属ケイ素を含浸させる方法として、これまでの溶融金属ケイ素やケイ素の蒸気に代わり、金属ケイ素に溶媒と有機バインダーを混合して調製したペーストをSiC成形体の表面に均一に塗り込むことで上記欠点を解決するに至った。

【0009】即ち、本発明の炭化ケイ素質焼結体の製造方法は、炭化ケイ素と炭素からなる成形体に、金属ケイ素、有機溶媒および有機バインダーからなり、前記金属ケイ素100重量部に対して前記溶媒が20～100重量部、有機バインダーが0.5～15重量部の割合で配合されたペーストを塗布し、前記成形体中の炭素をすべてケイ化するのに必要なケイ素量よりも過剰なケイ素を含浸させた後、1400～1700℃の熱処理により前記成形体中の気孔中に炭化ケイ素とケイ素を充填し緻密化することを特徴とするものである。

【0010】以下、本発明を詳述する。本発明による炭化ケイ素質焼結体の製造方法によれば、まず、炭化ケイ素と炭素の成形体を作製する。この成形体は、例えば、炭化ケイ素粉末と炭素粉末を所定の割合で混合する。炭化ケイ素と炭素の重量比は炭化ケイ素が50～98重量%、炭素が2～50重量%の割合からなることが望ましい。これは、炭素量が2重量%より少ないと、試料内部まで完全にSiを含浸させることが難しく、50重量%より多いと未反応カーボンが残留するためである。

【0011】また、他の方法として炭化ケイ素に対して上記炭素比率になるように、熱分解により炭素を生成するような有機樹脂を配合して成形した後に、500～2000℃の温度で熱分解させることにより成形体中に炭素を生成させることもできる他、炭化ケイ素成形体またはこれを仮焼した仮焼体を有機バインダーを溶解した溶液中に浸漬して有機バインダー成分を含浸させて上記温度で有機バインダーを熱分解させることによっても作製することができる。この成形体は多孔質であり、開気孔率で20～50%程度であることが、この後の金属ケイ素を含浸させる上で望ましい。

【0012】次に、この成形体または熱処理後の成形体に対して金属ケイ素（以下、Siという。）を含浸させる。本発明によれば、このSiの含浸をSiを含有するペースト（以下、Siペーストをいう場合がある。）を用いて行う。用いるペーストの成分としては、Si以外に適量の溶媒と有機バインダーを含むものである。溶媒

3

は、Si 100重量部に対して20~100重量部、望ましくは25~100重量部、更に望ましくは30~50重量部の量で配合される。この溶媒量が20重量部より少ないと粘度が高すぎてペースト状にならず、成形体に対して均一に塗布することが難しくなる。また、溶媒量が100重量部より多くなると、塗布したペーストを乾燥させる時にクラックが生じ、成形体表面から塗布したSiが剥離するためである。

【0013】用いられる溶媒としては、イソプロピルアルコール（IPA）、エタノール、メタノール、アセトンなどが挙げられるが、これらの中でもIPAがSiの分散性の点で最もよい。

【0014】また、有機バインダーはSi 100重量部に対して0.5~15重量部、望ましくは2~10重量部、更に望ましくは3~7重量部の量で配合する。これは、バインダー量が0.5重量部より少ないとペーストを塗布後乾燥させた後、Siが成形体表面から剥離し、15重量部より多いとフェノール樹脂やアクリル系バインダーのように炭素が残留するものはこの炭素とSiが反応して成形体中に含浸するSiが足りなくなり、反応焼結が完全に進行しない。また、パラフィンワックスのように残留物の残らないものでも脱バイ工程のとき、塗布したペーストが乾燥後に成形体より剥離するなどの支障が生じる。

【0015】用いられる有機バインダーとしては、パラフィンワックス、アルリル系樹脂、フェノール樹脂、エポキシ系樹脂などが挙げられ、これらの中でもフェノール樹脂が乾燥後のハンドリング性の点で望ましい。

【0016】その他、Siペースト中には分散剤などを必要に応じ少量配合することも可能である。

【0017】そして、このSiペーストを前記炭化ケイ素と炭素からなる成形体の表面に塗布する。塗布の方法としては、ハケ塗りやペースト中に成形体を浸漬させて塗布する方法などが挙げられるが、本発明はこれに限定されるものでなく、ペーストを成形体の表面に被覆してSiを担持させることができるものであれば、周知のあらゆる方法が採用できる。

【0018】なお、成形体の表面にSiペーストを塗布すると自然に内部に含浸される場合もあるが、この時、必ずしも内部までペースト自体を成形体の内部まで含浸させる必要はない。この時に用いるペースト量は、成形体中に含まれる炭素をすべてケイ化するために必要な量のSi量に対して20~200%程度多くのSiを含有するペーストを被覆する。これは、反応焼結により生成される余剰のSi分を焼結体の気孔中に充填させるためのものである。

4

【0019】このようにしてSiペーストを被覆した成形体を真空又は非酸化性の雰囲気中でSiの融点以上の温度、具体的には1400~1700℃、特に1450~1600℃の温度で0.1~4時間熱処理することによりペーストからの溶媒および有機バインダー成分の除去とともに、ペースト中のSiが溶融し成形体中に浸透し、成形体中の炭素と浸透したSiとの反応焼結が進行する。反応焼結により生成された炭化ケイ素は成形体の気孔に析出するが、さらに炭化ケイ素が析出した後の気孔中にはSiペーストからの余剰のSi分が充填されることにより、全体として気孔のない緻密な焼結体を作製することができる。

【0020】

【作用】本発明によれば、Siペーストを用いる結果、炭化ケイ素と炭素からなる成形体のあらゆる箇所にペーストの塗布によりSiを担持させ、その後Siを溶融させて含浸させることができるために、大型形状品や複雑形状品のいずれに対してもSiの含浸を行うことができる。そのため、Siの含浸距離が短く含浸時間が短縮できるとともに、ケイ化時間も短縮できる。更にペースト調製時のSi量を制御することにより、含浸させるSi量を自由に調節できるため、炭素のケイ化あるいは気孔中への充填に寄与することなく成形体の表面に残る余剰Si量を少なくすることができることから、余剰のSiの付着による成形体の割れを防ぐことができる。

【0021】

【実施例】純度99.9%以上のSi粉と、溶媒、バインダーを表1に示す割合で調合しSiペーストを調製した。一方、平均粒径0.3 μ m、純度99%以上の α -SiC粉末と、炭素粉末を重量比で70:30の比率で混合した後、その混合粉末に有機バインダーとしてフェノール樹脂を添加し金型プレスにより1ton/cm²の圧力で成形し、6×5×40mmの(SiC+C)成形体を作製した。

【0022】そして、この成形体の表面に先に調製したペーストを成形体中に含まれる炭素をすべてSiC化させるのに必要なSi量の150%相当量のSiを含むペーストを塗布した後に100℃で3時間乾燥した。その後、これを真空中で1500℃の温度で1時間処理した。処理後の成形体を切断し断面を観察した結果、成形体中の炭素はすべてケイ化されており、気孔には金属ケイ素が充填されていた。

【0023】なお、ケイ化後に焼結体の密度をアルキメデス法に基づき測定した。その結果を表1に示した。

【0024】

【表1】

試料 No.	スラリー調合組成 注1)		密度 (g/cm ³)	開気孔率 (%)	備 考
	溶 媒 種類 (重量部)	バインダー 種類 (重量部)			
* 1	I P A 50	なし	—	—	乾燥時に剥離
2	I P A 50	フェノール樹脂 1	3.01	0.0	
3	I P A 50	フェノール樹脂 6	3.01	0.1	
4	I P A 50	フェノール樹脂 9	2.97	0.1	
5	I P A 50	フェノール樹脂 15	3.00	0.4	
* 6	I P A 15	フェノール樹脂 6	—	—	ペースト状に成り
7	I P A 90	フェノール樹脂 6	3.02	0.2	
8	I P A 25	WAX 9	2.99	0.4	
9	I P A 100	WAX 9	3.01	0.0	
10	I P A 50	WAX 9	2.94	0.4	
11	I P A 50	フェノール樹脂 5 WAX 4	2.99	0.3	
* 12	I P A 50	WAX 25	—	—	乾燥時に剥離
* 13	I P A 15	WAX 15	—	—	ペースト状に成り

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

注1) 各成分の重量部はS i 100 重量部に対する比率である。また、表中、I P A はイソプロピルアルコール、WAX はパラフィンワックスである。

【0025】表1から明らかなように、本発明によれば、適切な配合比で調製されたS i ペーストを用いた本発明品は、いずれも短時間でS i の含浸とケイ化を行うことができた。ただし、溶媒量や有機バインダー量が本発明の範囲を逸脱する試料No. 1、6、12、13は、ペースト状にならなかったり、塗布乾燥後に剥離などが生じた。

【0026】なお、比較のため、S i 粉末をペレット状に成形後に、その上に上記と同様の組成からなる6×5×40mmの(S i C+C)成形体を置いて、真空中で1500℃まで加熱してS i ペレットを溶融させて成形

体中に含浸させて1時間ケイ化を行ったところ、反応焼結体にクラックが発生していた。

【0027】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、S i ペーストを用いて被覆した後にS i を溶融させて含浸させるために、大型形状品や複雑形状品のあらゆる表面からからもS i の含浸を行うことができるため、S i の含浸距離が短く含浸時間が短縮できるとともに、ケイ化時間も短縮できる。更に含浸させるS i 量を任意に制御するために余剰のS i 量の付着による成形体の割れを防ぐことができる。